



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: F. Kameyama, et al.

Serial No.: 09/825,988

Filed: April 4, 2001

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY

Case No.: 9792909-4986

Group Art Unit: 1745

Examiner: not yet assigned

Date: May 17, 2001

Certificate of Mailing (37 CFR 1.8(a))

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231, on:

Date of Deposit: May 17, 2001

J. Ellen Hogan 5/17/01
Jo Ellen Hogan Date

RECEIVED

MAY 23 2001

TC 1700

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants herewith submit the certified copies of Japanese Application No. P2000-102624, filed April 4, 2000; Japanese Application No. P2000-108412, filed April 10, 2000; and Japanese Application No. P2000-111044, filed April 12, 2000, and claims priority to the April 4, 2000 date.

The Commissioner is authorized to charge any fees which may be due or credit any overpayments to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed for that purpose.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees required, as well as any patent application processing fees associated with this communication for which full payment has not been tendered, to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully submitted,

SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL

SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL
P.O. Box 061080
Wacker Drive Station - Sears Tower
Chicago, Illinois 60606-1080
Telephone: (312) 876-8000

By:

David R. Metzger
David R. Metzger
Registration No. 32,919



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-102624

出 願 人

Applicant (s):

ソニー株式会社

RECEIVED

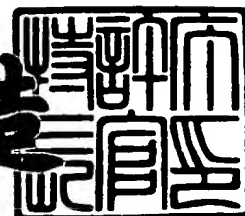
MAY 23 2001

TC 1700

2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3011880

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000148601

【提出日】 平成12年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 亀山 史人

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に封入された電池であって、

前記電解質における遊離酸の濃度が、質量比で 6 0 p p m 以下であることを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記外装部材は、ラミネートフィルムよりなることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に封入された電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、携帯用電子機器などの電源として使用される二次電池の研究開発が活発に進められている。中でも、リチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を実現することができるものとして注目されている。従来、これらの二次電池では、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた液状の電解質（以下、電解液ともいう。）を正極と負極との間に介在させ、金属製の容器に収容したものが一般的であった。しかし、電解液を用いると漏液などの問題があるので、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体にリチウム塩を保持させた電解質を用いることが提案されている。このようにゲル状の電解質あるいは固体状の電解質を用いれば、金属製容器よりも柔軟なフィルムなどを外装部材として形状の自由度を高くすることができる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、フィルムを外装部材として用いた場合には、リチウム塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) あるいはテトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4) などを用いると電池が膨張してしまうという問題があった。これは、電池系内に微量でも水分が存在すると、リチウム塩が分解してフッ化水素 (HF) あるいはフッ化物イオン (F^-) などの遊離酸分が発生してしまうことが一因であると考えられる。また、この遊離酸分とリチウムとが反応してフッ化リチウム (LiF) などが生成され電池系内のリチウムが消費されてしまうと、保存特性および充放電サイクル特性が劣化してしまったり、理論上の電池容量が得られないという問題もあった。

【0004】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、形状変化および電池特性の劣化を抑制することができる電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えた電池素子がフィルム状の外装部材の内部に封入されたものであって、電解質における遊離酸の濃度が質量比で 60 ppm 以下のものである。

【0006】

本発明による電池では、電解質における遊離酸の濃度が質量比で 60 ppm 以下となっているので、フィルム状の外装部材を用いても形状の変化が抑制されると共に、電池特性の劣化が抑制される。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0008】

図 1 は本発明の一実施の形態に係る二次電池の外観構造を表すものであり、図 2 は図 1 に示した二次電池を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード線 11 および負極リード線 12 が取り付けられた電池素子 20 をフィルム状

の外装部材 3 0 の内部に封入したものである。

【 0 0 0 9 】

図 3 は、図 2 に示した電池素子 2 0 の I I I - I I I 線に沿った断面構造を表すものである。電池素子 2 0 は、正極 2 1 と負極 2 2 とが例えばゲル状の電解質層 2 3 およびセパレータ 2 4 を介して積層され、巻回されたものである。なお、負極 2 2 の最外周部は保護テープ 2 5 により保護されている。

【 0 0 1 0 】

正極 2 1 は、例えば、正極集電体層 2 1 a と、この正極集電体層 2 1 a の両面あるいは片面に設けられた正極合剤層 2 1 b とを有している。正極集電体層 2 1 a には、長手方向における一方の端部に正極合剤層 2 1 b が設けられておらず正極集電体層 2 1 a が露出している部分があり、この露出部分に正極リード線 1 1 が取り付けられている。

【 0 0 1 1 】

正極集電体層 2 1 a は、例えば、アルミニウム (A l) 箔、ニッケル (N i) 箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層 2 1 b は、例えば、正極材料と、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。正極材料としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか 1 種または 2 種以上が選択される。中でも、エネルギー密度を高くするには Li_xMO_2 を主体とするリチウム複合酸化物が好ましい。この組成式において、M は 1 種類以上の遷移金属、特にコバルト (C o) , ニッケル (N i) およびマンガン (M n) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。なお、x の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.12$ である。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq y \leq 1$) あるいは LiMn_2O_4 などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

負極 2 2 は、例えば、正極 2 1 と同様に、負極集電体層 2 2 a と、この負極集電体層 2 2 a の両面あるいは片面に設けられた負極合剤層 2 2 b とを有している

。負極集電体層 2 2 a には、長手方向における一方の端部に負極合剤層 2 2 b が設けられておらず負極集電体層 2 2 a が露出している部分があり、この露出部分に負極リード線 1 2 が取り付けられている。

【 0 0 1 3 】

負極集電体層 2 2 a は、例えば、銅 (C u) 箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層 2 2 b は、例えば、リチウム金属、またはリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んで構成されている。

【 0 0 1 4 】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これら金属、合金あるいは化合物は、例えば、化学式 $D_s E_t L i_u$ で表されるものである。この化学式において、D はリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも 1 種を表し、E はリチウムおよび D 以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも 1 種を表す。また、s、t および u の値は、それぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。

【 0 0 1 5 】

中でも、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4 B 族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。これらの合金あるいは化合物も好ましく、具体的には、 $S i B_4$ 、 $S i B_6$ 、 $M g_2 S i$ 、 $M g_2 S n$ 、 $N i_2 S i$ 、 $T i S i_2$ 、 $M o S i_2$ 、 $C o S i_2$ 、 $N i S i_2$ 、 $C a S i_2$ 、 $C r S i_2$ 、 $C u_5 S i$ 、 $F e S i_2$ 、 $M n S i_2$ 、 $N b S i_2$ 、 $T a S i_2$ 、 $V S i_2$ 、 $W S i_2$ あるいは $Z n S i_2$ などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維

、あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化スズ (SiO_2) などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0017】

電解質層 23 は、例えば、リチウム塩と、このリチウム塩を溶解する非水溶媒と、高分子材料とにより構成されている。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCl あるいは LiBr が適当であり、これらのうちの2種以上を混合して使用してもよい。

【0018】

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソールあるいは4-ブロモベラトロールが適当であり、これらのうちの2種以上を混合して使用してもよい。なお、外装部材 30 として後述するラミネートフィルムを用いる場合には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソールあるいは4-ブロモベラトロールなどの沸点が 150°C 以上のものを用いることが好ましい。簡単に気化すると、外装部材 30 が膨らみ、外形不良となるからである。

【0019】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロ

ニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエーテル変性シロキサンが適当であり、これらのうちの2種以上を混合して使用してもよい。また、アクリロニトリルと、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水酸化メチルアクリレート、水酸化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニルあるいはフッ化ビニリデンとの共重合体を用いることもできる。更に、エチレンオキサイドと、プロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチルあるいはアクリル酸ブチルとの共重合体を用いることもできる。加えて、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体あるいはエーテル変性シロキサンの共重合体を用いることもできる。

【 0 0 2 0 】

なお、本実施の形態では、電解質層 2 3 すなわち電解質における遊離酸の濃度が質量比で 6 0 p p m 以下となっている。ここで遊離酸とは、リチウム塩が分解して生成される酸およびその酸が解離して生成されたイオンのことを指す。この遊離酸は例えば電池系内に水分が存在したり電解質が加熱された場合にリチウム塩が分解して発生するものであり、具体的には、フッ化水素あるいはフッ化物イオン、塩化水素 (HCl) あるいは塩化物イオン (Cl^-)、または臭化水素 (HBr) あるいは臭化物イオン (Br^-) などが挙げられる。この二次電池では、このように遊離酸の濃度を低く抑えることにより、フッ化水素ガスなどの気体水素化物の発生および電池内部の腐食反応による気体の発生を抑制し、電池の膨張を防止するようになっている。また、遊離酸とリチウムとの反応によるリチウムの消費を抑制すると共に、フッ化リチウムの生成による内部抵抗の増大を防止するようになっている。

【 0 0 2 1 】

セパレータ 2 4 は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【 0 0 2 2 】

正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 は、外装部材 3 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード線 1 1 の一部は外装部材 3 0 の内部において正極集電体層 2 1 a の露呈部分に接続されている。また、負極リード線 1 2 の一部は、外装部材 3 0 の内部において負極集電体層 2 2 a の露呈部分に接続されている。これらの正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状またはメッシュ状とされている。

【 0 0 2 3 】

外装部材 3 0 は例えば厚さが $90\ \mu\text{m}$ ~ $110\ \mu\text{m}$ 程度の 2 枚の矩形状のフィルム 3 0 a, 3 0 b により構成されており、これらのフィルム 3 0 a, 3 0 b は例えば各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。この外装部材 3 0 (フィルム 3 0 a, 3 0 b) は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせたラミネートフィルムにより形成されており、ポリエチレンフィルムと電池素子 2 0 とが対向するように配設されている。このラミネートフィルムのうちのアルミニウム箔は、外気の侵入を防止する防湿性を有している。なお、外装部材 3 0 は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成することも可能である。

【 0 0 2 4 】

ちなみに、図 2 および図 3 に示したように、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 と外装部材 3 0 とは、例えばフィルム 3 1 を介して、外気の侵入が防止されるように十分に密着している。このフィルム 3 1 は、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【 0 0 2 6 】

まず、正極材料と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーとしたのち、この正極合剤スラリーを正極集電体層 2 1 a の両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層 2 1 b を形成し、正極 2 1 を作製する。このとき、正極集電体層 2 1 a の一端部には正極合剤を塗布せず、端部を露呈させる。

【 0 0 2 7 】

次いで、例えばリチウムを挿入・離脱可能な負極材料と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散して負極合剤スラリーとしたのち、この負極合剤スラリーを負極集電体層 2 2 a の例えば両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 2 1 b を形成し、負極 2 1 を作製する。このとき、負極集電体層 2 2 a の一端部には負極合剤を塗布せず、端部を露呈させる。

【 0 0 2 8 】

続いて、正極集電体層 2 1 a の露呈部分に正極リード線 1 1 を抵抗溶接あるいは超音波溶接などにより取り付けると共に、正極合剤層 2 1 b の上に電解質を例えば塗布して電解質層 2 3 を形成する。また、負極集電体層 2 2 a の露呈部分に負極リード線 1 2 を抵抗溶接あるいは超音波溶接などにより取り付けると共に、負極合剤層 2 2 b の上に電解質を例えば塗布して電解質層 2 3 を形成する。そののち、例えば、セパレータ 2 4、電解質層 2 3 が形成された正極 2 1、セパレータ 2 4、電解質層 2 3 が形成された負極 2 2 を順次積層して巻回し、最外周部に保護テープ 2 5 を例えば接着して電池素子 2 0 を形成する。

【 0 0 2 9 】

なお、電解質層 2 3 を形成する際には、例えば、乾燥雰囲気中に保管された電解質の原料（すなわち、リチウム塩、非水溶媒および高分子材料を混合したもの）を 7 0℃程度に加熱して重合させ、この温度を保持して正極合剤層 2 1 b または負極合剤層 2 2 b の上に塗布するようにする。これにより、遊離酸の発生が防

止される。

【 0 0 3 0 】

電池素子 2 0 を形成したのち、例えば、フィルム 3 0 a, 3 0 b を用意して電池素子 2 0 をその間に挟み込み、減圧雰囲気中においてフィルム 3 0 a, 3 0 b を電池素子 2 0 に圧着させると共に、フィルム 3 0 a, 3 0 b の外縁部同士を熱融着などにより密着させる。なお、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 が導出されるフィルム 3 0 a, 3 0 b の端部には、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 を挟むようにフィルム 3 1 をそれぞれ配置し、このフィルム 3 1 を介して外縁部同士を密着させる。これにより、図 1 ないし図 3 に示した電池が完成する。

【 0 0 3 1 】

この二次電池は次のように作用する。

【 0 0 3 2 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが離脱し、電解質層 2 3 を介して負極 2 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが離脱し、電解質層 2 3 を介して正極 2 1 に吸蔵される。ここでは、電解質層 2 3 における遊離酸の濃度が質量比で 6 0 p p m 以下となっているので、電池の膨張が防止される。また、遊離酸と電池系内のリチウムとの反応が抑制され、良好な電池特性が得られる。

【 0 0 3 3 】

このように本実施の形態に係る二次電池によれば、電解質における遊離酸の濃度を質量比で 6 0 p p m 以下とするようにしたので、電池内部における気体水素化物の発生および電池内部の腐食反応による気体の発生を抑制することができる。よって、フィルム状の外装部材 3 0 を用いても膨張による形状の変化を防止することができ、高温環境下で保存しても形状を保持することができる。

【 0 0 3 4 】

また、遊離酸と電池系内のリチウムとの反応によるリチウムの消費を抑制することができると共に、フッ化リチウムの生成による内部抵抗の増大を防止することができる。よって、容量特性、保存特性および充放電サイクル特性などの種々

の電池特性の劣化を防止することができる。

【0035】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0036】

(実施例 1-1~1-31)

まず、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとを混合した溶媒に、高分子材料としてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を溶解させ、更にリチウム塩として LiPF_6 を溶解させた。その際、溶媒と高分子材料との混合比は、体積比でプロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：共重合体 = 4 : 4 : 1 とした。また、 LiPF_6 は 0.74 mol/dm^3 の割合で溶解させた。

【0037】

次いで、この混合溶液を乾燥室中に 1 週間以上保管したのち、約 70°C に加熱してゲル化し、実施例 1-1~1-31 の電解質を得た。なお、これら実施例 1-1~1-31 の電解質は同一の条件で別個にそれぞれ作製したものである。

【0038】

続いて、得られた電解質について遊離酸（ここではフッ化水素）の濃度を測定した。具体的には、電解質を加水分解しないように 1.5°C 以下の冷水に溶かし込み、指示薬としてのブロムチモールブルーを添加したのち、 0.01 mol/dm^3 の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いて中和滴定を行い測定した。その結果を図 4 に示す。なお、図 4 において縦軸は遊離酸の質量比での濃度（単位；ppm）を示し、横軸は実施例または後述する比較例の番号を示している。図 4 に示したように、いずれの電解質も遊離酸の濃度は質量比で 60 ppm 以下であった。

【0039】

また、本実施例に対する比較例 1-1~1-29 として、乾燥室中での保管時間を 1 日間としたこと、および加熱温度を 80°C ~ 90°C としたことを除き、他は本実施例と同様にして電解質を作製した。比較例 1-1~1-29 についても

、本実施例と同様にして遊離酸の濃度を測定した。その結果を図 4 に合わせて示す。図 4 に示したように、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 9 の電解質における遊離酸の濃度はいずれも質量比で 7 0 p p m 以上であった。

【 0 0 4 0 】

そののち、得られた実施例および比較例の電解質を用いて図 1 ないし図 3 に示したような二次電池を作製した。まず、正極材料であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と導電剤であるグラファイトと結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを混合して正極合剤を調製し、溶媒である N - メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとしたのち、アルミニウム箔よりなる正極集電体層 2 1 a の両面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層 2 1 b を形成し、正極 2 1 を作製した。また、負極材料である黒鉛粉末と結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを混合して負極合剤を調製し、溶媒である N - メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとしたのち、銅箔よりなる負極集電体層 2 2 a の両面に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 2 2 b を形成し、負極 2 2 を作製した。

【 0 0 4 1 】

正極および負極を作製したのち、正極集電体層 2 1 a に正極リード線 1 1 を取り付けると共に、正極合剤層 2 1 b の上に上述した電解質を塗布して電解質層 2 3 を形成した。また、負極集電体層 2 2 a に負極リード線 1 2 を取り付けると共に、負極合剤層 2 2 b の上に上述した電解質を塗布して電解質層 2 3 を形成した。続いて、微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 2 4 を用意し、セパレータ 2 4、正極 2 1、セパレータ 2 4、負極 2 2 を順に積層して巻回し、最外周部に保護テープ 2 5 を接着して電池素子 2 0 とした。

【 0 0 4 2 】

電池素子 2 0 を形成したのち、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせたラミネートフィルムを 2 枚用意し、ポリエチレンフィルムと電池素子 2 0 とが対向するように電池素子 2 0 をラミネートフィルムの間に挟み込んだ。なお、正極リード線 1 1 および負極リード線 1 2 を導出する端部には、密着性向上用のフィルム 3 1 を配置した。そののち、ラミネートフィルムを電池素子 2 0 に圧着させると共に、ラミネートフィルムの外縁

部同士を熱融着することにより長さ 6 2 m m、幅 3 5 m m、厚さ約 3 . 8 m m の二次電池を得た。

【 0 0 4 3 】

これら実施例および比較例の二次電池について充放電を行い、充電後の形状変化を調べると共に、初期放電容量を求めた。その際、充電は 2 5 0 m A の定電流で電池電圧が 4 . 2 V に達するまで行ったのち、4 . 2 V の定電圧で充電時間の総計が 9 時間に達するまで行い、放電は 2 5 0 m A の定電流で電池電圧が 3 V に達するまで行った。

【 0 0 4 4 】

その結果、充電後に電池の形状については、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1 の二次電池ではいずれも変化がほとんど見られなかった。これに対して、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 9 の二次電池では、ほぼ全てにおいて外装部材 3 0 と電池素子 2 0 との間あるいは電池素子 2 0 内に気体が発生し、厚さ 4 . 0 m m ~ 4 . 4 m m 程度まで膨張していた。

【 0 0 4 5 】

また、図 5 に初期放電容量の結果を示す。なお、図 5 において縦軸は放電容量（単位 ; m A h）を示し、横軸は実施例または比較例の番号を示している。図 5 から分かるように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1 ではいずれも 5 6 5 m A h よりも大きな放電容量が得られたのに対して、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 9 ではいずれも 5 3 5 m A h よりも小さい放電容量しか得られなかった。これらを平均値で比べると、実施例の平均値は 5 8 6 m A h であったのに対して、比較例の平均値は 5 1 2 m A h であり、実施例の方が 1 4 . 5 % も大きな放電容量が得られた。また、実施例内および比較例内における値のばらつきについても実施例の方が小さく、安定した結果が得られた。

【 0 0 4 6 】

更に、得られた実施例および比較例の二次電池について、上述した充放電条件で充放電を 1 0 0 サイクル行った後、1 サイクル目の初期放電容量に対する 1 0 0 サイクル目の放電容量の割合（すなわち 1 0 0 サイクル目の容量維持率）を求めた。その結果、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 1 の容量維持率の平均値は 9 5 % であっ

たのに対して、比較例 1-1～1-29 の容量維持率の平均値は 87% と実施例の平均値よりも低かった。

【0047】

すなわち、電解質の作製に際し、リチウム塩、溶媒および高分子材料を十分に乾燥させたのち、70℃程度の低温でゲル化すれば、電解質における遊離酸の濃度を質量比で 60ppm 以下に制御することができ、電池の形状変化を有効に防止できると共に、安定しかつ優れた容量特性および充放電サイクル特性を得られることが分かった。

【0048】

(実施例 2-1～2-3)

実施例 2-1～2-3 として、電解質における遊離酸の質量比での濃度を表 1 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1-1～1-31 と同様にして二次電池を作製した。また、実施例 2-1～2-3 に対する比較例 2-1～2-3 として、電解質における遊離酸の濃度を表 1 に示したように変化させたことを除き、同様にして二次電池を作製した。

【0049】

【表 1】

	質量比での 遊離酸濃度 (ppm)	初期 放電容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	形状変化
実施例 2-1	25	582	95	ほとんどなし
実施例 2-2	50	584	95	ほとんどなし
実施例 2-3	60	571	93	ほとんどなし
比較例 2-1	100	511	89	膨張
比較例 2-2	200	494	84	膨張
比較例 2-3	400	481	81	膨張

【0050】

なお、実施例 2-1~2-3 および比較例 2-1~2-3 の電解質における遊離酸の濃度は、乾燥室中での乾燥時間およびゲル化温度を調節することにより制御した。具体的には、実施例 2-1 では乾燥時間を 1 週間、ゲル化温度を 70℃とし、実施例 2-2 では乾燥時間を 5 日間、ゲル化温度を 70℃とし、実施例 2-3 では乾燥時間を 5 日間、ゲル化温度を 75℃とした。また、比較例 2-1 では乾燥時間を 1 日間、ゲル化温度を 80℃~90℃とし、比較例 2-2 では乾燥時間を無し、ゲル化温度を 85℃~95℃とし、比較例 2-3 では乾燥時間を無し、ゲル化温度を 95℃~105℃とした。

【0051】

これら実施例 2-1~2-3 および比較例 2-1~2-3 の二次電池についても、実施例 1-1~1-31 と同様にして充電後の形状変化、初期放電容量および 100 サイクル目の容量維持率を求めた。それらの結果を表 1 に合わせて示す。表 1 から分かるように、本実施例によっても、電解質における遊離酸の濃度を質量比で 60 ppm 以下とすれば、電池の形状変化を防止することができると共に、優れた容量特性および充放電サイクル特性を得られることが確認された。

【0052】

なお、ここでは具体的には説明しないが、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムを順次に張り合わせた構成以外の他のラミネートフィルムを用いる場合についても同様の結果が得られる。また、ラミネートフィルムに代えて金属フィルムあるいは高分子フィルムを用いる場合についても同様の結果が得られる。

【0053】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、リチウム塩と非水溶媒と高分子材料とを含有するゲル状の電解質を用いた二次電池について説明したが、ゲル状の電解質に代えて、溶媒にリチウム塩を溶解させてなる液状の電解質、ポリエチレングリコールあるいはアクリル系高分子化合物などのイオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体にリチウ

ム塩を保持させた電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【 0 0 5 4 】

また、上記実施の形態および実施例では、2枚のフィルム30a, 30bを外装部材30としてその内部に電池素子20を封入するようにしたが、1枚のフィルムを折り曲げて外縁部を密着させ、電池素子20を封入するようにしてもよい。

【 0 0 5 5 】

更に、上記実施の形態および実施例では、二次電池について具体的に例を挙げて説明したが、本発明は、フィルム状の外装部材を用いた電池であれば他の形状を有するものについても適用することができる。加えて、上記実施の形態および実施例では、二次電池について説明したが、本発明は、一次電池などの他の電池についても適用することができる。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

以上説明したように請求項1または請求項2記載の電池によれば、電解質における遊離酸の濃度を質量比で60ppm以下とするようにしたので、電池内部における気体水素化物の発生および電池内部の腐食反応による気体の発生を抑制することができる。よって、フィルム状の外装部材を用いても膨張による形状の変化を防止することができ、高温環境下で保存しても形状を保持することができるという効果を奏する。

【 0 0 5 7 】

また、遊離酸と電池系内の電極反応種とが反応することによる電極反応種の消費を抑制することができる。よって、電池特性の劣化を防止することができるという効果も奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す斜視図である。

【図2】

図1に示した二次電池を分解して表す分解斜視図である。

【図 3】

図 2 に示した電池素子の I I I - I I I 線に沿った断面図である。

【図 4】

本発明の実施例および比較例の電解質における遊離酸の濃度を表す特性図である。

【図 5】

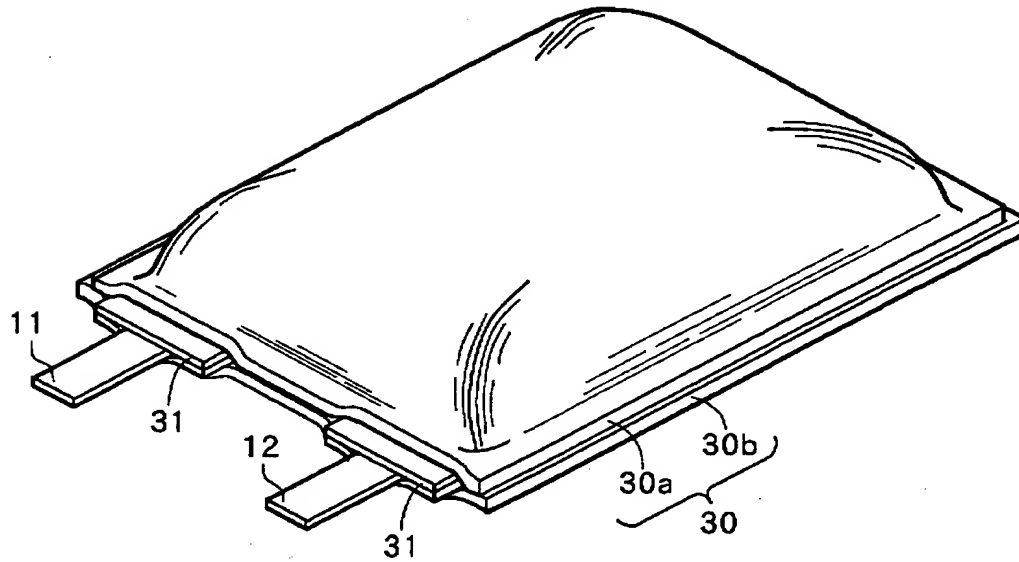
本発明の実施例および比較例における二次電池の放電容量を表す特性図である。

【符号の説明】

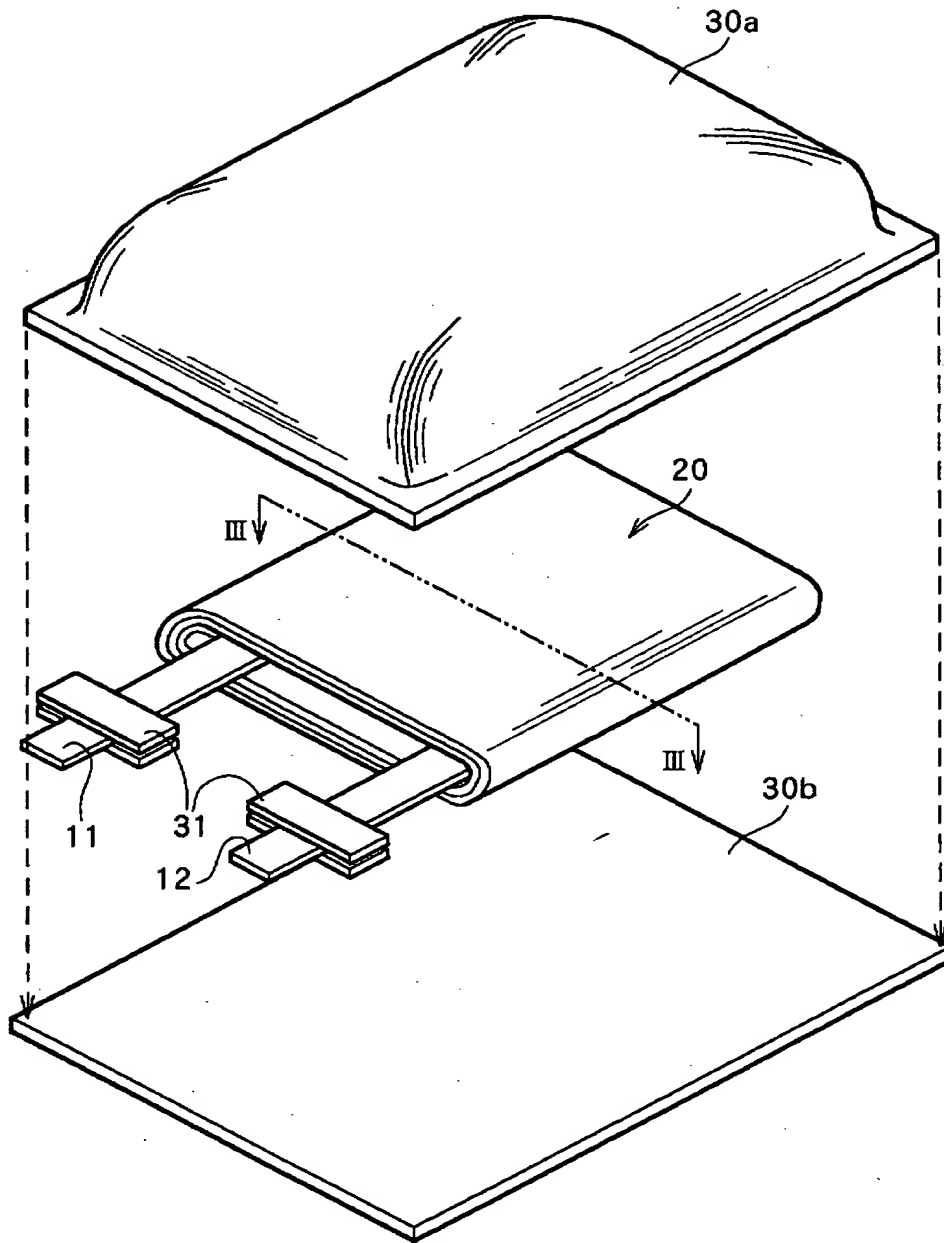
1 1 …正極リード線、1 2 …負極リード線、2 0 …電池素子、2 1 …正極、2 1 a …正極集電体層、2 1 b …正極合剤層、2 2 …負極、2 2 a …負極集電体層、2 2 b …負極合剤層、2 3 …電解質層、2 4 …セパレータ、2 5 …保護テープ、3 0 …外装部材、3 0 a, 3 0 b, 3 1 …フィルム

【書類名】 図面

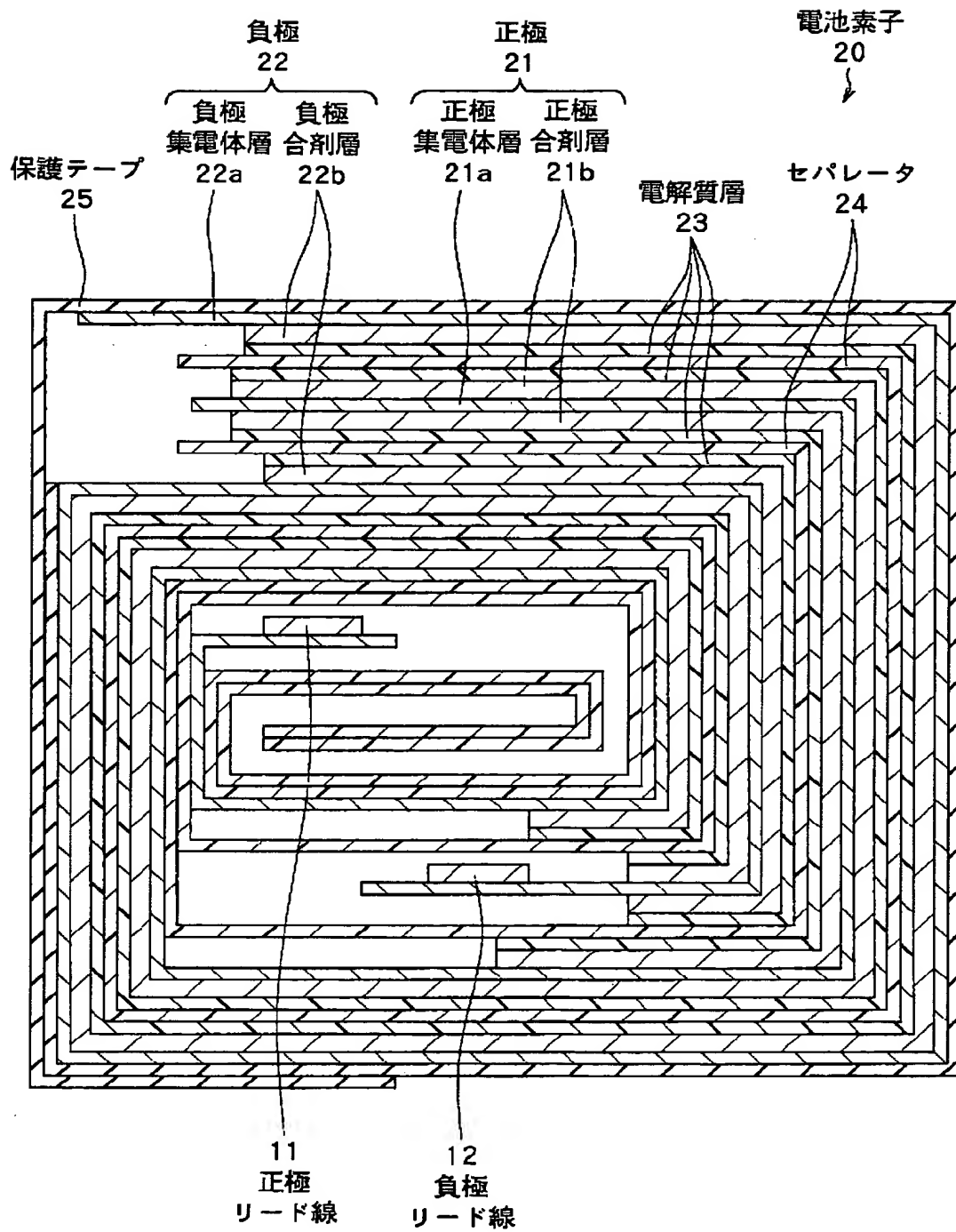
【図 1】



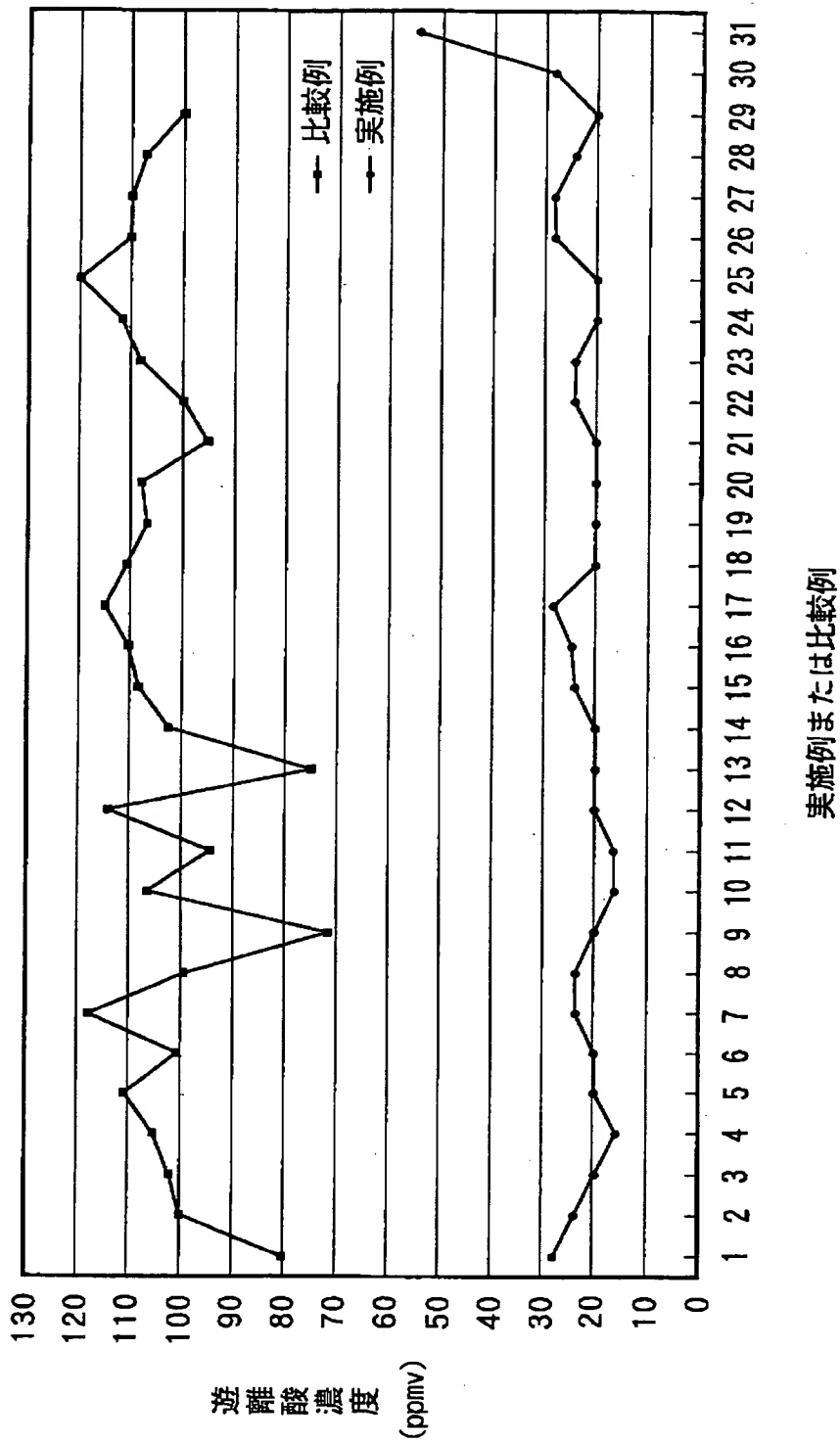
【図 2】



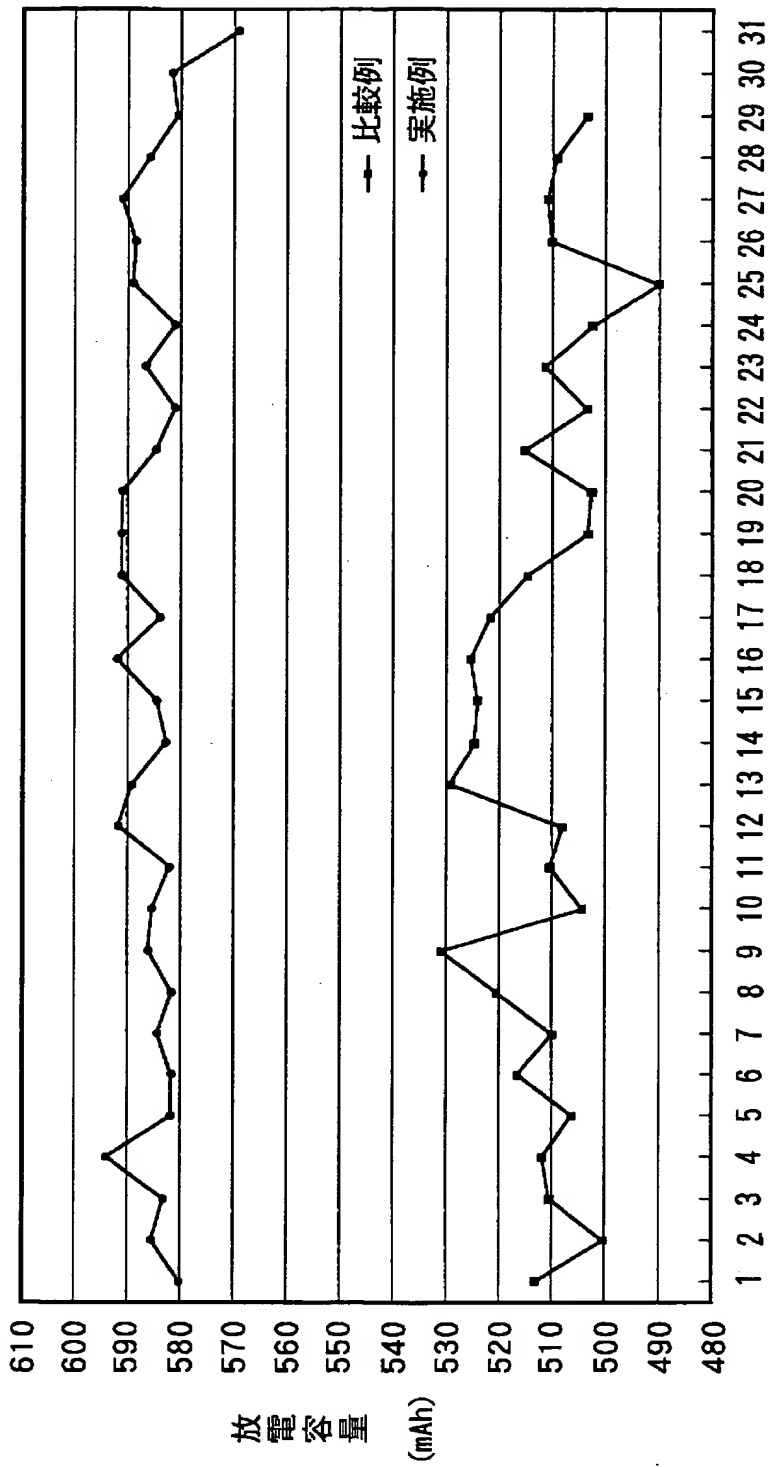
【図 3】



【図 4】



【図 5】



実施例または比較例

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 形状変化および電池特性の劣化を抑制することができる電池を提供する。

【解決手段】 フィルム状の外装部材 3 0 a, 3 0 b の内部に、正極と負極とが電解質層を間にして積層された電池素子 2 0 を備える。電解質層はゲル状であり、リチウム塩と非水溶媒と高分子材料とにより構成されている。電解質層における遊離酸の濃度は質量比で 6 0 p p m 以下となっている。これにより、電池内部における気体水素化物の発生および電池内部の腐食反応による気体の発生を抑制でき、膨張による形状変化を防止することができる。また、遊離酸と電池系内のリチウムとの反応によるリチウムの消費を抑制でき、電池特性の劣化を防止することができる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社